

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problems Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

*Relevant Patent Index 3.5.86*

**KEMH \*** **A22** **86-014951/03** **\*DE 3520-313-A**  
Aq. wood-protective compsn. - contg. copper and/or zinc complex and organic polymer contg. acid gps. and penetrating at least partly in wood

**KEMIRA OY** 14.02.85-WO-FI0014 (20.06.84-FI-002309)  
**C01 F09 G02 P63** (09.01.88) **B27K-03/52**  
07.06.85 as 820313 (200AS)

Wood-protective compsn. contains water, a Cu- and/or a Zn complex and opt. a Zr complex dissolved in water and an acid which fixes the metals in wood. The novelty consists in using, as the acid, an organic polymer which is soluble in water or forms micella in water, contains acid gps. and penetrates, at least partly, in wood.

**USE/ADVANTAGE** - The compsn. opt. mixed with binders, pigments and other additives, e.g. fungicides, is used for the surface-treatment of wood, e.g. in paints or flower-pots. An aq. low-cost, non-toxic compsn. is used, which has high penetration in wood, is not washed out easily and reduces the absorption of water in wood. The activity of Cu and Zn is increased. (15pp Dwg.No.0/0) (9)

C36-004090

**LAP0** **C01** **86-014951/03** **= DE 3520313-C2**  
Aq. wood-protective compsn. - contg. copper and/or zinc complex and organic polymer contg. acid gps. and penetrating at least partly in wood

**LAPORTE SA** 85.02.14 85WO-FI00014 (84.06.20 84FI-002509)  
**A22 F09 G02 P63** (93.04.08) **\*DE 3520313-A B27K 3/52**  
85.06.07 85DE-3520313

Wood preservative compsn. comprises a dispersion of Cu, Zn and Zr complexes and polymeric additives in an aq. carrier medium. The Cu and Zn salts are present as soluble complexes with NH3 or prim., sec. or tert. amines, including piperidine and morpholine, etc., or as sparingly soluble complexes with polymers such as poly(meth)acrylic acids and/or polymers contg. phosphoric, phosphonic, phosphinic, arsenic, arsenous, arsonic or arsinous acid end gps. Polyurethanes, polyamides, aminoresins, poly(ethylene oxide) derivs. and polyethylenamine derivs., etc. may also be present.

The Zr content is conveniently added in the form of zirconium ammonium carbonate, and its presence enhances the antimicrobial activity of the Cu and Zn cpds. and stabilises the aq. polymer dispersions.

**USE** - The prods. are applied to wood surfaces to provide protection from fungal and microbial attack etc. (6pp Dwg.No.0/0)



/9/1 (Item 1 from file: 351)  
 14511607 WPI Acc No: 86-014951/03  
 RAM Acc No: C86-006090  
 RPX Acc No: N86-010962

Aq. wood-protective compsn. contg. copper and/or zinc complex and organic polymer contg. acid gps. and penetrating at least partly in wood

Index Terms: AQUEOUS WOOD PROTECT COMPOSITION; CONTAIN COPPER ZINC COMPLEX ORGANIC POLYMER CONTAIN ACID GROUP PENETRATE WOOD

Patent Assignee: (KEMH ) KEMIRA OY; (LAPO ) LAPORTE SA

Author (Inventor): LEPPAVUORI S L; PETANDER L H; LEPPAEVUORI S L

Number of Patents: 008

Number of Countries: 008

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Week	Applic No	Date	LA	Pages	IPC	
3520313	A	860109	8603	DE 3520313	850607		13		(B)
8503068	A	851221	8608						
8502480	A	860113	8609						
8502645	A	851221	8612						
8402509	A	860228	8615						
4737491	A	880412	8817	US 743426	850611				
1256654	A	890704	8929						
3520313	C2	930408	9314	DE 3520313	850607		6	B27K-003/52	

Priority Data (CC No Date): WO 85FI14 (850214); FI 842509 (840620)  
 Abstract (Basic): DE 3520313

Wood-protective compsn. contains water, a Cu- and/or a Zn complex and opt. a Zn complex dissolved in water and an acid which fixes the metals in wood. The novelty consists in using, as the acid, an organic polymer which is soluble in water or forms micella in water, contains acid gps. and penetrates, at least partly, in wood.

USE/ADVANTAGE - The compsn. opt. mixed with binders, pigments and other additives, e.g. fungicides, is used for the surface-treatment of wood, e.g. in paints or flower-pots. An aq. low-cost, non-toxic compsn. is used, which has high penetration in wood, is not washed out easily and reduces the absorption of water in wood. The activity of Cu and Zn is increased. @ (13pp Dwg.No.0/0)@

Abstract (US): 8817 US 4737491

Wood preservative compsns. comprise: (1) water, (2) a Cu and/or Zn complex dissolved in (1). Pref. the complexing agent is an easily volatile N-contg. cpd. of formula R1R2R3N (in which R1, R2 and R3 are H or lower alkyl or R1+R2 is -(CH2)m or -(CH2)n-X-(CH2)n (in which X = O or NR3; n is 2 or 3; m is 5 or 6)), (3) a polyacrylic acid of mol. wt. less than 2000 and which is either sol. in (1) or forms micelles, and at least partially penetrates wood. (3) An aq. soln. of Cu and/or Zn tetra-ammonium polyacrylate is pref.

ADVANTAGE - Inexpensive, non-toxic, better penetration than preservatives in organic solvents, not easily rinsed off, and decreased absorption of water into wood. @ (3pp)@

Abstract (DE): 9314 DE 3520313 C

Wood preservative compsn. comprises a dispersion of Cu, Zn and Zr complexes and polymeric additives in an aq. carrier medium. The Cu and Zn salts are present as soluble complexes with NH3 or prim., sec. or tert. amines, including piperidine and morpholine, etc., or as sparingly soluble complexes with polymers such as poly(meth)acrylic acids and/or polymers contg. phosphoric, phosphonic, phosphinic, arsenic, arsenous, arsonic or arsinous acid end gps. Polyurethanes, polyamides, aminoresins, poly(ethylene oxide) derivs. and polyethyleneamine derivs., etc. may also be present.

The Zr content is conveniently added in the form of zirconium ammonium carbonate, and its presence enhances the antimicrobial

USE - The prods. are applied to wood surfaces to provide

protection from fungal and microbial attack etc. Dwg. 0/0

File Segment: CPI

Inventory Class: A82; C01; F09; G02; P63;

Int. Pat. Class: B27K-003/52; B27K-000/00

Annual Codes (CPI/A-N): A12-B09; C04-C03; C05-A03A; C07-D05; C07-E03;

C10-B04B; C12-M06; F05-B01; G02-A03; G02-A05

Lasdoc Key Serials: 0035 3002 0222 0224 0042 0044 0075 0077 0132 0134 0158

0183 0195 0231 2001 2022 2198 2202 2208 2304 2318 2321 2427 3318 2509

2572 2575 2585 2673 2675 2682 2690 3268 2792 3251 0037 0201 0409 0773

0038 0306 1417 3152 0411 0502 3013 0537

Polymer Fragment Codes (AM):

\*101\* 014 04- 05- 06- 061 065 07& 07- 074 075 076 08& 08- 09- 10- 15-

18& 19- 228 230 231 24- 250 300 305 311 316 334 335 359 364 365 398 431

44& 477 50& 525 526 53& 532 533 535 536 537 57- 575 58& 583 589 609 611

62- 656 688 720 724

\*102\* 014 034 04- 055 056 06- 07& 07- 08& 08- 09- 10- 104 105 106 15-

155 157 18& 19- 230 231 24- 250 27& 300 305 311 316 334 335 359 364 365

398 431 44& 477 50& 525 526 53& 532 533 535 536 537 57- 575 58& 583 589

609 611 62- 656 720 724

\*103\* 014 034 04- 06- 07& 07- 074 075 076 077 08& 08- 081 082 09- 10-

15- 18& 19- 230 231 24- 250 27& 300 305 311 316 334 335 359 364 365 398

431 44& 477 50& 525 526 53& 532 533 535 536 537 57- 575 58& 583 589 59&

609 611 62- 656 720 724

Chemical Fragment Codes (M1):

\*01\* A429 A430 A960 B415 B433 B701 B711 B712 B713 B720 B741 B742 B813

B815 B823 B825 B831 F012 F015 F112 G010 G030 G040 G050 G100 G553 G563

H713 H714 H715 H721 J011 J171 J271 J522 L930 M210 M211 M212 M213 M214

M215 M216 M220 M221 M222 M231 M232 M233 M240 M250 M262 M272 M281 M320

M423 M510 M520 M521 M530 M531 M540 M541 M630 M770 M781 M903 P002 P241

Q324 Q620 V742

Inventory Registry Numbers: 1740-U; 1759-S



DEUTSCHES  
PATENTAMT

②① Aktenzeichen: P 35 20 313.7  
②② Anmeldetag: 7. 6. 85  
④③ Offenlegungstag: 9. 1. 86

POLYRESEARCH SERVICE B.V.  
47 ORANJELAAN  
P.O. BOX 1144  
2280 CC - RIJSDWIJK  
HOLLAND

DE 3520313 A1

③① Unionspriorität: ③② ③③ ③①  
20.06.84 FI 842509 14.02.85 FI PCT/FI85/00014

⑦① Anmelder:  
Kemira Oy, Helsinki, FI

⑦④ Vertreter:  
Weitzel, W., Dipl.-Ing. Dr.-Ing., Pat.-Anw., 7920  
Heidenheim

⑦② Erfinder:  
Leppävuori, Sirkka Liisa, Helsinki, FR; Petander, Lars  
Harald, Vaasa, FI

⑤④ Holzschutzmittel

Die Erfindung betrifft ein Holzschutzmittel, das Wasser enthält, einen Kupfer- und/oder Zinkkomplex oder einen Kupfer und/oder Zinkkomplex mit einem Zirkoniumkomplex, gelöst in Wasser, sowie eine Säure, die die obengenannten Metalle in Holz stabilisiert. Die Erfindung ist dadurch gekennzeichnet, daß die Säure ein organisches Polymer ist, das in Wasser löslich ist oder in Wasser Micellen bildet, saure Gruppen enthält und wenigstens teilweise in Holz eindringt.

Aqueous Wood-Protective Composition Containing Copper and-or Zinc Complex and Organic Polymer Containing Acid Groups and Penetrating at Least Partly in Wood

DE 3520313 A1

Anwaltsakte: P 1293

PATENTANSPRÜCHE

1. Holzschutzmittel, das Wasser enthält, einen Kupfer- und/oder Zinkkomplex oder einen Kupfer- und/oder Zinkkomplex mit einem Zirkoniumkomplex, gelöst in Wasser sowie eine Säure, die die obengenannten Metalle in Holz stabilisiert, dadurch gekennzeichnet, daß die Säure ein organisches Polymer ist, das in Wasser löslich ist oder in Wasser Micellen bildet, saure Gruppen enthält und wenigstens teilweise in Holz eindringt.
2. Holzschutzmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymer karboxylische Gruppen, Phenolgruppen, Phosphitgruppen, Phosphatgruppen, Phosphonatgruppen und/oder Gruppen verschiedener arsenischer Säuren enthält und/oder phosphorische Säure und arsenische Säure-Derivate, die wenigstens eine Säuregruppe (OH) enthalten.
3. Holzschutzmittel nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das äquivalente Verhältnis der Säuregruppen, die im Polymer vorliegen, zu dem im Komplex vorhandenen Kupfer und/oder Zink 1:10 - 10:1, vorzugsweise 1:2 - 3:1 beträgt.
4. Holzschutzmittel nach einem der Ansprüche 1 - 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Molekulargewicht des Polymers wenigstens 2000 beträgt, falls eine vollständige Imprägnierung gewünscht wird.
5. Holzschutzmittel nach einem der Ansprüche 1 - 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Komplexbildner eine leicht flüchtige Verbindung des folgenden Typus ist:



wobei  $R_1$ ,  $R_2$  und  $R_3$  Wasserstoff oder ein niederes Alkyl bedeuten,  $R_1 + R_2$  für  $(CH_2)_m$  stehen oder  $(CH_2)_n - X - (CH_2)_n$ , wobei  $X = O$  oder  $NR_3$  ist,  $n = 2, 3$  und  $m = 5 - 6$  bedeuten.

6. Holzschutzmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß diese eine wässrige Lösung aus einem Kupfer- und/oder Zink-Tetra-Ammonium-Polyacrylat ist.
7. Holzschutzmittel nach einem der Ansprüche 1 - 6, dadurch gekennzeichnet, daß diese 0,05 - 0,08 mol Kupfer und/oder Zink, 0,1 - 0,2 mol Polymer und 0,2 - 0,4 mol Ammonium pro Liter Lösung enthält.
8. Holzschutzmittel nach einem der Ansprüche 1 - 7, dadurch gekennzeichnet, daß sie außerdem ein Phloroglucin-Derivat aus einem Farnextrakt enthält, wie beispielsweise Filicinsäure, Aspidinol oder Derivate dieser Stoffe.
9. Verwendung als Oberflächenbehandlungsmittel entweder für sich alleine oder zusammen mit Bindemitteln, Pigmenten und anderen Zuschlagstoffen wie beispielsweise fungiziden Mitteln, beispielsweise in Farben oder in Blumentöpfen eines Holzschutzmittels, das Wasser, einen Kupfer- und/oder Zinkkomplex oder einen Kupfer- und/oder Zinkkomplex zusammen mit einem Zirkoniumkomplex enthält, in Wasser gelöst, sowie eine Säure, die die genannten Metalle im Holz stabilisiert, wobei die Säure ein organisches Polymer ist, das in Wasser löslich ist oder in Wasser Micellen bildet, und das außerdem saure Gruppen enthält und wenigstens teilweise in Holz eindringt.

05.06.85

DrW/MJ

Anwaltsakte: P 1293

KEMIRA OY

### Holzschutzmittel

Die Erfindung betrifft ein Holzschutzmittel, das Wasser enthält, einen in Wasser gelösten Kupfer- oder Zinkkomplex sowie eine Säure, die das Kupfer oder das Zink am Holz fixiert.

Es sind bereits Holzschutzmittel bekannt, die ein Metall, im allgemeinen Kupfer oder Zink, enthalten, das Amin-Komplexe bildet, ferner Amonium und karbonische Säure. Eine solche Holzschutzlösung kann beispielsweise dadurch hergestellt werden, daß man das Amonium mit Kupferkarbonat reagieren läßt, worauf die derart erhaltene Lösung mittels Amoniumbikarbonat stabilisiert wird und, falls notwendig, mittels karbonischer Säure.

Es gibt eine Reihe von Holzschutzmitteln auf der Basis von Kupfer und Zink. Kupfer läßt sich am Holz auch auf andere Weise als durch Ausfällen in Karbonatform fixieren. Die sogenannten CCA-Salze wurden in den dreißiger Jahren entwickelt. Sie schützen Holz gegen Fäulnis. Diese CCA-Salze enthalten Kupfer, Chrom und Arsen. Kupfer wird wegen seiner fungiziden Wirkung verwendet, während Arsen hauptsächlich wegen seiner insektiziden Wirkung verwendet wird. Chrom wird zum Fixieren des Kupfers am Holz verwendet. CCA-Salze gewähren einen guten Schutz gegen Fäulnis, stellen jedoch eine Umweltgefährdung dar.

Ein weiterer Nachteil dieser bekannten Holzschutzmittel besteht darin, daß sie dem Holz nicht genügend Dimensionsstabilität verleihen. Es wurde versucht, diese Nachteile durch Anwendung von Holzschutzstoffen zu beseitigen, die in Wasser unlöslich sind und die zum Zwecke der Imprägnierung in gewissen organischen Lösungsmitteln gelöst werden. Die Penetration organischer Lösungen in Holz hinein ist jedoch nicht so gut wie jene von wässrigen Lösungen. Außerdem verteuern organische Lösungsmittel natürlich den Preis von Holzschutzstoffen und machen diese außerdem feuergefährlich. Der Anteil organischer Lösungsmittel läßt sich durch Mikro-Emulsionen zwar verringern. Eine solche Mikro-Emulsion ist jedoch immer noch wesentlich teurer als eine wässrige Lösung.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Holzschutzmittel zu schaffen, das auf Wasserbasis aufgebaut, kostengünstig und nicht toxisch ist, das ferner eine hohe Penetration in Holz aufweist, das sich von Holz nicht leicht abwaschen läßt und das schließlich die Absorption von Wasser in Holz verringert. Außerdem soll die Wirkung von Kupfer und Zink in dem Holzschutzmittel noch wirkungsvoller sein als zuvor.

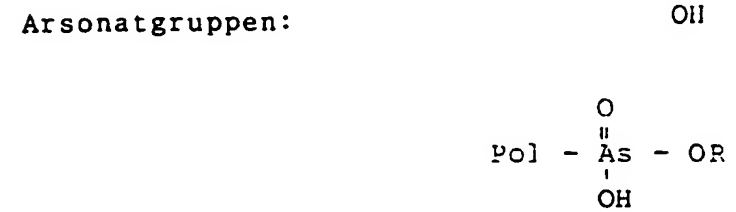
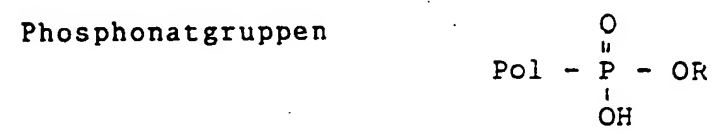
Diese Aufgabe wird durch die kennzeichnenden Ansprüche des Hauptanspruches gelöst.

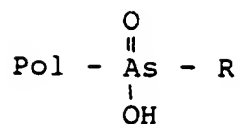
Es hat sich überraschend herausgestellt, daß die gestellte Aufgabe bei einem Holzschutzmittel gelöst wird, das Wasser enthält sowie einen Kupfer- und/oder Zink-Komplex, der im Wasser gelöst ist, ferner ein organisches Polymer, das in Wasser löslich ist oder in Wasser Micellen bildet, Säuregruppen enthält, Kupfer und/oder Zink in Holz stabilisiert und wenigstens teilweise in Holz eindringt.

Auch lassen sich zusammen mit Cu und/oder Zn-Komplexen Zirkoniumkomplexe verwenden, da diese die Wasserbeständigkeit des Polymer verbessern<sup>und</sup> die Wirkung von Cu und/oder Zn gegen Mikroorganismen steigern. Der Zn-Komplex läßt sich als getrenntes Salz hinzufügen, beispielsweise als Amonium-Zirkonium-Karbonat; er kann aber auch in einem Verfahren hergestellt werden entsprechend jenem der Herstellung von Cu und Zn-Amino-Polymer-säurekomplexen.

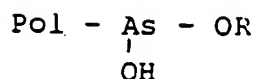
Die Verbindung zum Bilden des Kupfer- oder Zinkkomplexes ist vorzugsweise Amonium. Man kann jedoch auch einige niedere alkylsubstituierte, beispielsweise Metyl-, Äthyl- oder Propylsubstituierte Primär-, Sekundär- oder Terziär-Amine oder zyklische Amine wie Piperidine, Morpholine usw. verwenden (siehe Anspruch 5). In diesem Falle beruht die Bildung eines schwach wasserlöslichen oder wasserunlöslichen Kupfer- oder Zink-Polymer in Holz auf der Verdampfung des Komplex-Bildners während der Trocknungsphase, oder auf der Neutralisation des Komplexbildners durch das saure Medium Holz.

Das verwendete organische Polymer kann irgendein Polymer sein, das teilweise oder völlig in Holz eindringt, das in Wasser löslich ist oder Micellen in Wasser bildet und das karboxylische Gruppen, Phenolgruppen und/oder die folgenden Gruppen enthält:

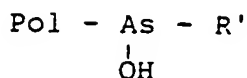




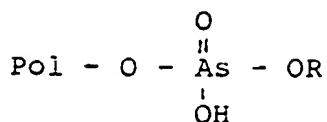
Arsinatgruppen:



Arsonitgruppen:

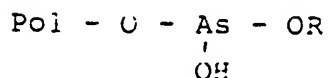


Arsinitgruppen:



Arsenatgruppen:

und/oder Arsenitgruppen:



Pol = polymerische Gruppe (das Kohlenstoffatom bindend)end

R' = ein aliphatisches, alizyklisches oder aromatisches Radikal, oder ein Derivat, das funktionale Gruppen hiervon enthält, oder ein Polymer

R = wie R', desgleichen H

Die Penetration von Polymer in Holz läßt sich mittels des Molekulargewichtes einstellen. Sofern das Molekulargewicht von Polymer 2000 nicht überschreitet, so dringt es völlig in das Holz ein. Liegt das Molekulargewicht darüber, so findet nur eine Teilpenetration statt, wobei eine Oberflächenimprägnierung erzielt wird. Die Molekulargewichtsgrenzen sind bei den verschiedenen Polymeren entsprechend deren Konfiguration verschieden. So ist beispielsweise die Grenze bei Polyäthylenglykol 2000.

Die Löslichkeit von Polymer in Wasser wird mittels des Grades eingestellt, bis zu welchem es hydrophil ist; es hängt also von dem Anteil von Säuregruppen oder anderen hydrophilen Gruppen wie Hydroxyl-, Amid- oder Amin-Gruppen ab, die darin enthalten sind.

Das Polymer braucht nicht vollständig in Wasser löslich zu sein. Es genügt, wenn es teilweise wasserlöslich ist. In diesem Falle läßt es sich im Wasser als Micellen emulgieren. Ein Polymer, das hydrophobe Gruppen enthält, verringert das Quellen von Holz.

Das Polymer kann ein synthetisches oder ein natürliches Polymer sein. Radikalpolymere, Kondensationspolymere und Additionspolymere sind synthetische Polymere, die verwendet werden können.

Beispiele für Radikalpolymere sind polymerisierte (met)acrylische, itakonische, maleinische, vinylische und (met)allylische Phosphanate, phosphorische Säuren und verschiedene arsenische Säuren. Diese Säuregruppen lassen sich auch herstellen mit einem bereits existierenden Radikalpolymer mittels einer geeigneten Nachbehandlungsreaktion, insbesondere dann, wenn ein geeignetes saures Monomer nicht im Handel erhältlich ist.

Was das Ko-Monomer anbetrifft, so lassen sich andere (met)allylische und (met)acrylische Verbindungen anwenden, sowohl hydrophober Natur (beispielsweise Vinyl-Alkyl-Ester oder (met)acrylische Ester) als auch hydrophiler Natur, ferner Monomere, die andere Gruppen als hydrophile Funktionalgruppen enthalten, beispielsweise Amido-, Amino- OH-, Halogen- und Nitrilgruppen.

Beispiele von verwendbaren Kondensationspolymeren sind Polyester wie Phosphorsäurediolester sowie deren Derivate; Polyamide, Aminoharze wie Urea, Melamin, Cyanamid, Dicyanamid, Guanidin, Benzoguanaminharz usw.. Die Aminharze wurden durch Kondensation

mit Aldehyd oder Keton hergestellt, ferner Alkohol-esterisierte Aldehyd-Kondensate, Phenolharze, insbesondere Resole und Kopolymere, vorausgesetzt, daß diese eine oder mehrere der obengenannten Säuregruppen enthalten.

Polyäthylen-Amin-Derivate, Polyurethane und Polyäthylenoxy-Derivate werden als Beispiele für Additionspolymere genannt.

Lignosulfat-Derivate, Stärkederivate, beispielsweise phosphatisierte Stärke, Alginate, Carboxymethyl-Cellulose, Pektin, Karragen seien als Beispiele für natürliche Polymere genannt.

Das äquivalente Verhältnis der Säuregruppen, die im Polymer vorliegen, zu dem im Komplex vorhandenen Kupfer oder Zink beträgt 1:10 - 10:1, vorzugsweise 1:2.

Der Holzschutzstoff gemäß der Erfindung enthält am besten 0,05 - 0,08 mol Kupfer oder Zink, 0,1 - 0,2 mol monovalenter Säuregruppen im Polymer, und 0,2 - 0,4 mol  $\text{NH}_3$  pro Liter der Imprägnationslösung.

Ein besonders vorteilhafter Holzschutzstoff ist eine wässrige Lösung von Kupfer- und/oder Zink-Tetra-Ammonium-Polyacrylat.

Besonders vorteilhaft ist es auch, wenn dem Holzschutzstoff ein Filicin-Extrakt zugesetzt wird, der aus Farnen erhalten wird; hierbei handelt es sich um ein Gemisch aus Phloroglucin-Derivaten.

In Farnen (Filices) sind im allgemeinen Phloroglucin-Derivate enthalten, die monozyklische filicische Säuren und Aspidinole darstellen, wie auch di- und trizyklische Derivate hiervon. Phloroglucin-Derivate lassen sich aus Farnen durch Extraktion isolieren. Dieser Extrakt, in welchem Phloroglucin-Derivate die wichtigsten Bestandteile noch darstellen, wird als rohes

Filicin und als rohes Aspidin bezeichnet. Filicische Säuren, Aspidinole und ihre Derivate werden in reiner Form aus Farnextrakt durch Isolation gewonnen, lassen sich aber auch synthetisch herstellen. Bisher wurden Farnextrakte und deren Bestandteile als Mittel gegen Schädlinge wie Nagetiere verwendet, ferner als Medikament gegen Bandwürmer und andere Darmparasiten.

Es wurde nun erkannt, daß die obengenannten Farnextrakte in Verbindungen gemäß der Erfindung anwendbar sind, wobei sie die Wirkung des Holzschutzmittels gegen Fäulnis und Insekten noch steigern.

Die Erfindung ist im folgenden anhand von Beispielen näher erläutert.

#### Beispiel 1

Eine Imprägnierlösung wurde durch Neutralisation einer Polyacrylsäure hergestellt (Molekulargewicht 1600), hergestellt aus 2 mol acrylischer Säure mit NaOH und durch Hinzugeben von 1 mol (250 g) Kupfersulfat zur neutralisierten Lösung. Das gefällte Kupferpolyacrylat wurde durch Filtration abgetrennt, und 4 mol (272 g 25 %) Ammonium hinzugefügt. Die so erhaltene Lösung wurde verdünnt, so daß sie 0,052 mol (3,3 g)  $\text{Cu}^{2+}$ /l enthielt. Die fungizide Wirkung dieser Lösung wurde mittels des Bodenkastens geprüft, und zwar nach Norm 1.4.1.2./70 von NWPC (Nordisk Wood Preservation Council), wobei die folgenden Ergebnisse ermittelt wurden:

Es wurden Blocks von Oberflächenholz von der Größe  $2 \times 2 \times 1,5 \text{ cm}^3$  mit der obenbeschriebenen Lösung imprägniert. Die imprägnierten Blocks wurden abgetrocknet, gewogen, getrocknet und wieder gewogen. Die Blocks wurden sodann im Boden vergraben und nach 24 Wochen geprüft.



Die Gewichtsverluste lassen sich aus der folgenden Tabelle  
ersehen:

Aktiver Bestandteil	Retention des aktiven Bestandteils kg/m <sup>3</sup>	Gewichts- verlust
		%
Kupfer-Polyacrylat	1.54 (Cu)	6.57
	1.63	6.14
	1.54	5.97
	1.59	6.89
Kemira "K 33 (ein CCA-Salz)	2.29 (Cu)	6.86
	2.32	7.46
	2.54	7.71
	2.25	7.47
Cu-Naphtenat	2.70 (Cu)	15.50
	3.07	15.60
	3.09	17.43
	3.41	17.03
Borax	8.34 (B)	47.18
	8.90	49.07
	8.66	46.56
	8.74	47.44

Der Gewichtsverlust der mit Cu-Polyacrylat behandelten Blocks war etwas geringer als jener der mit Kemira "K 33" behandelten Blocks und wesentlich weniger als jener derjenigen Blocks, die mit Cu-Naphtenat behandelt worden waren, und zwar selbst dann, wenn die Cu-Retention im Acrylat geringer war. Dies deutet

auf eine synergistische Wirkung von Kupfer und Polyacrylat hin.

Im Abspültest wurden 12 % des Kupfers aus Cu-Polyacrylat in das Wasser abgespült.

### Beispiel 2

Es wurde eine Imprägnierungslösung ähnlich wie bei Beispiel 1 aus einem Copolymer hergestellt, das aus einer acrylischen Säure-Methyl-Metacrylat-Verbindung hergestellt wurde, wobei das Copolymer 72 molar-%-Methyl-Metacrylat enthielt.

Die Wasserabsorption und die Dimensionsveränderung der Proben, die mit der Lösung behandelt wurden, betrugen 60 % der Absorption und der Dimensionsveränderungen der unbehandelten Proben.

Beim Abspültest gelangt 9 % des Kupfers in das Wasser.

Bei Bodenkastenprüfungen waren die Gewichtsverluste der mit der Lösung behandelten Produkte die gleichen wie die Gewichtsverluste der Blocks, die mit der Lösung gemäß Beispiel 1 imprägniert worden waren.

### Beispiel 3

Es wurden 0,014 mol Alkylammoniumchlorid einer Lösung zugefügt, die entsprechend Beispiel 1 hergestellt worden war. Die Retention bei der Imprägnierung betrug 2 kg Kupfer/m<sup>3</sup> Holzfläche.

Bei den Bodenkastenprüfungen lagen die Gewichtsverluste der imprägnierten Blocks um 21 % unter den Gewichtsverlusten der unbehandelten Blocks. Beim Abspültest gelangten 12 % des Kupfers in das Wasser.

#### Beispiel 4

Es wurde eine Lösung hergestellt, die 0,076 mol Zink pro Liter enthielt, ferner ein Polymer, das aus 0,152 mol acrylischer Säure hergestellt wurde sowie 0,304 mol Ammonium. Die Retention bei der Imprägnierung betrug 3 kg Zink/m<sup>3</sup> Holzfläche. Bei Bodenkastenversuchen waren die Gewichtsverluste 30 % geringer als die Gewichtsverluste der unbehandelten Blocks.

#### Beispiel 5

Es wurde eine Lösung hergestellt, die pro Liter 0,052 mol Kupfer enthielt, ein Copolymer, das hergestellt wurde aus 0,052 mol Malein-Anhydrid und 0,052 mol Styren, und 0,208 mol Ammonium. Die Retention der Imprägnierung betrug 2 kg Kupfer/m<sup>3</sup> Holzfläche.

#### Beispiel 6

Es wurde eine Lösung hergestellt, die pro Liter 0,052 mol Kupfer enthielt; ein Polymer, das aus 0,104 mol Vinylphosphat bestand und 0,208 mol Ammonium. Die Retention der Imprägnierung betrug 2 kg Kupfer/m<sup>3</sup> Holzfläche.

05.06.85

DrW/MJ

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**